

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-136070

(43)Date of publication of application : 17.05.1994

(51)Int.Cl. C08F291/00
C08F255/02
C08L 51/06
C08L101/00

(21)Application number : 04-293184 (71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD
(22)Date of filing : 30.10.1992 (72)Inventor : SUGIURA MOTOYUKI
YAMADA TOMIO
ITO TETSUYA

(54) FLUIDITY IMPROVER AND RESIN COMPOSITION IMPROVED IN FLUIDITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fluidity improver capable of giving excellent fluidity of a thermoplastic resin in its molding while maintaining its mechanical properties such as impact strength and flexural strength, and to provide a resin composition improved in fluidity owing to this fluidity improver.

CONSTITUTION: The fluidity improver consists of a graft copolymer composed of (A) an olefin polymer or copolymer portion from a nonpolar α -olefin monomer such as propylene polymer portion and (B) a vinyl polymer or copolymer portion differing from the above olefin polymer or copolymer portion such as a styrene polymer portion, containing a thermoplastic resin with multiphase structure where one polymer or copolymer portion forms a stable disperse phase as fine particles 0.001-10 μ m in diameter in the other polymer or copolymer portion. A resin composition is prepared by incorporating a thermoplastic resin such as polyphenylene ether or polycarbonate with this fluidity improver followed by molding to a specified shape.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-136070

(43) 公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	291/00	M P Z	7142-4 J	
	255/02	M Q C	7142-4 J	
C 0 8 L	51/06	L L E	7142-4 J	
	101/00	L S Z	7242-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数2

(全13頁)

(21) 出願番号 特願平4-293184

(22) 出願日 平成4年(1992)10月30日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72) 発明者 杉浦 基之

愛知県知多郡武豊町字六貫山2丁目34番地

(72) 発明者 山田 富穂

愛知県知多郡武豊町字六貫山2丁目34番地

(72) 発明者 伊藤 哲哉

愛知県知多郡武豊町字西門8番地

(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 流動性改良剤及び流動性の改良された樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 衝撃強度、曲げ強度等の機械的物性を維持しながら、熱可塑性樹脂の成形時に優れた流動性を発揮させることのできる流動性改良剤及びこの流動性改良剤により流動性の改良された樹脂組成物を提供する。

【構成】 流動性改良剤は、プロピレン重合体部分等の非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体部分と、スチレン重合体部分等の前記オレフィン系重合体又は共重合体部分とは異なるビニル系重合体又は共重合体部分とからなるグラフト共重合体であって、前記一方の重合体又は共重合体部分が他方の重合体又は共重合体部分中に0.001 ~ 10 μ mの微細な粒子として安定な分散相を形成している多相構造熱可塑性樹脂を含有する。この流動性改良剤をポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂に添加して樹脂組成物を調製し、これを所定形状に成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体部分と前記オレフィン系重合体又は共重合体部分とは種類の異なるビニル系重合体又は共重合体部分とからなるグラフト共重合体であって、前記一方の重合体又は共重合体部分が他方の重合体又は共重合体部分中に微細な粒子として分散相を形成している多相構造熱可塑性樹脂からなることを特徴とする流動性改良剤。

【請求項2】 (I) 熱可塑性樹脂を主成分とし、(I) 1) 非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体部分と前記オレフィン系重合体又は共重合体部分とは種類の異なるビニル系重合体又は共重合体部分とからなるグラフト共重合体であって、前記一方の重合体又は共重合体部分が他方の重合体又は共重合体部分中に微細な粒子として分散相を形成している多相構造熱可塑性樹脂からなる流動性改良剤を含有することを特徴とする流動性の改良された樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、特に熱可塑性樹脂用の流動性改良剤及び成形時の流動性に優れた樹脂組成物に関するものである。この樹脂組成物は、所定形状に成形されて自動車部品、電気・電子部品等として利用されるものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂は、良好な機械的特性、耐熱性等を有し、多くの分野で使用されている。これらの樹脂は比較的高い耐熱性を有する上、耐衝撃性に優れた特徴を有しているものの、より高い耐熱性や耐薬品性等の改良が望まれている。そのため、現在高分子量化等によりその改良が行われているが、流動性が極端に低下するという問題が生じている。

【0003】そこで、上記熱可塑性樹脂に滑剤やオレフィン系重合体等を添加することにより、流動性を向上させる試みがなされている。例えば、特開平4-45149号公報には、ポリフェニレンエーテルに4-メチル-1-ペンテン系重合体を添加した樹脂組成物が流動性に優れていることが開示されている。また、特開平4-132661号公報には、ポリカーボネートとオレフィン系重合体を主成分とする樹脂組成物が流動性に優れていることが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記ポリフェニレンエーテルやポリカーボネート等の熱可塑性樹脂とオレフィン系重合体とは相溶性が全くないため、単にブレンドしただけでは大きく相分離し、流動性は向上するものの機械的物性が低下してしまうという欠点があ

り、その改良が望まれている。

【0005】この発明は上記従来の問題に着目してなされたものであって、その目的は衝撃強度、曲げ強度等の機械的物性等を維持しながら、熱可塑性樹脂の成形時に優れた流動性を発揮させることのできる流動性改良剤及びこの流動性改良剤により流動性の改良された樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、第1の発明の流動性改良剤では、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体部分と前記オレフィン系重合体又は共重合体部分とは種類の異なるビニル系重合体又は共重合体部分とからなるグラフト共重合体であって、前記一方の重合体又は共重合体部分が他方の重合体又は共重合体部分中に微細な粒子として分散相を形成している多相構造熱可塑性樹脂からなることを特徴とする。

【0007】第2の発明の流動性の改良された樹脂組成物においては、(I) 熱可塑性樹脂を主成分とし、(I) 1) 非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体部分と前記オレフィン系重合体又は共重合体部分とは種類の異なるビニル系重合体又は共重合体部分とからなるグラフト共重合体であって、前記一方の重合体又は共重合体部分が他方の重合体又は共重合体部分中に微細な粒子として分散相を形成している多相構造熱可塑性樹脂からなる流動性改良剤を含有することを特徴とする。

【0008】以下に、この発明について詳細に説明する。この発明で用いる(I) 熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート系樹脂等のエンジニアリングプラスチック、またポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の汎用樹脂があげられる。これらの樹脂のなかでも、特に非晶性の熱可塑性樹脂であるポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂又は塩化ビニル系樹脂が流動性の改良効果に優れているために好ましい。

【0009】上記ポリカーボネート系樹脂としては、4, 4-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン(通称ビスフェノール)をはじめとする4, 4-ジオキシジアリルアルカン系ポリカーボネートがあげられる。その中でも、特に4, 4-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパンのポリカーボネートで数平均分子量15000~80000のものが好ましい。これらのポリカーボネートは、常法により任意の方法で製造される。

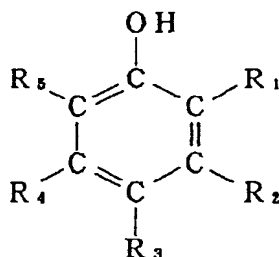
【0010】例えば、4, 4-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパンのポリカーボネートの製造には、ジ

オキシ化合物として4, 4-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパンを用いて、苛性アルカリ水溶液及び溶剤の存在下にホスゲンを吹き込んで製造する方法、又は4, 4-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパンと炭酸ジエステルとを触媒の存在下でエステル交換させて製造する方法が例示される。

【0011】前記ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、下記一般式1にて示されるフェノール系化合物をカップリング触媒を用い、酸素又は酸素含有ガスで酸化重合せしめて得られる重合体である。

【0012】

【化1】



【0013】式中、 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン原子、炭化水素基又は置換炭化水素基から選ばれたものであり、そのうち必ず1個は水素原子である。 $R_1 \sim R_5$ の具体例としては、水素、塩素、フッ素、臭素、沃素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、クロロエチル、ヒドロキシエチル、フェニルエチル、ベンジル、ヒドロキシメチル、カルボキシエチル、シアノエチル、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル等があげられる。

【0014】一般式1の具体例としては、フェノール、o、m又はp-クレゾール、2, 6-, 2, 5-, 2, 4-又は3, 5-ジメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 3, 5-, 2, 3, 6-又は2, 4, 6-トリメチルフェノール等があげられる。これらのフェノール化合物は2種以上用いることもできる。

【0015】また、上記一般式1以外のフェノール化合物、例えばビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、レゾルシン、ハイドロキノン等のような二価フェノール類と上記一般式1のフェノール化合物との共重合体でもよい。

【0016】さらに、ポリフェニレンエーテル系樹脂はスチレン樹脂類との混合物であってもよい。スチレン樹脂類としては、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ-p-メチルスチレン等の単独重合体、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム等の各種ゴムで変性されたハイインパクト

ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等があげられる。これらのスチレン樹脂類は、ポリフェニレンエーテル系樹脂に対して95重量%までの範囲で混合される。

【0017】前記熱可塑性樹脂としてのスチレン系樹脂とは、スチレンの単独重合体又はスチレンと他の共重合性単量体との共重合体をいう。この共重合性単量体としては、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン等の核置換スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、アクリル酸又はメタクリル酸〔以下アクリルとメタクリルを(メタ)アクリルと総称する〕、(メタ)アクリル酸のメチル-、エチル-、イソプロピル-、ブチル-の(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル酸の炭素数1~7のアルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイミドより選ばれた少なくとも1種以上の単量体との共重合体等があげられる。

【0018】その他、ブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体等のエチレン-プロピレン系ゴム、アクリル系ゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた少なくとも1種以上のゴム状体に、スチレン単独又はスチレンと、共重合単量体として前記核置換スチレン、 α -置換スチレン、シアン化ビニル、(メタ)アクリル酸の炭素数1~7のアルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイミドより選ばれた少なくとも1種以上の単量体とをグラフト又はブロック共重合したものを例示することができる。

【0019】これらの中でも特に、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)が好ましい。

【0020】この発明において、(I)熱可塑性樹脂としてはどの樹脂を用いてもよいが、耐熱性の観点より、好ましくはポリフェニレンエーテル系樹脂又はポリカーボネート系樹脂、最も好ましくはポリフェニレンエーテル系樹脂である。また、耐衝撃性の観点より最も好ましいのはポリカーボネートであり、成形加工性の観点で最も好ましいのはスチレン系樹脂である。

【0021】次に、この発明において使用される(II)多相構造熱可塑性樹脂を形成するグラフト共重合体中のオレフィン系重合体又は共重合体〔以下(共)重合体という〕とは、少なくとも非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体をいう。即ち、高圧ラジカル重合、中低圧イオン重合等で得られ

る非極性 α -オレフィン単量体の単独重合体又は2種以上の非極性 α -オレフィン単量体の共重合体及び非極性 α -オレフィン単量体とそれとは種類の異なる極性ビニル系単量体との共重合体をいう。非極性 α -オレフィン単量体としては、エチレン又はプロピレンが好ましく、他の非極性 α -オレフィン単量体としては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等があげられる。

【0022】上記非極性 α -オレフィン(共)重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体等をあげることができる。また、これら非極性 α -オレフィン(共)重合体は、混合して使用することもできる。

【0023】非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル系単量体とからなる(共)重合体における極性ビニル系単量体とは、非極性 α -オレフィン単量体と共重合可能なビニル基をもった単量体である。その例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の α , β -不飽和カルボン酸及びその金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α , β -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体等があげられる。

【0024】非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル系単量体とからなる(共)重合体の具体例としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸 n -ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸 n -ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシ

リシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体等があげられる。

【0025】これらの非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル系単量体とからなる共重合体は、混合して使用することもできる。また、非極性 α -オレフィン(共)重合体と非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル系単量体とからなる共重合体とを混合して使用することもできる。

【0026】これらのオレフィン系重合体のうち、流動性の観点からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンが好ましく、特にプロピレン含量80重量%以上のポリプロピレンが最も好ましい。

【0027】次に、この発明で使用されるグラフト共重合体中のビニル系(共)重合体とは、ビニル系単量体の1種以上を重合して得られた(共)重合体で、前記オレフィン系(共)重合体と種類の異なる(共)重合体をいう。具体的には、例えばスチレン、核置換スチレン例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 α -核置換スチレン例えば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等のビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の炭素数1~7のアルキルエステル、例えば(メタ)アクリル酸のメチル-、エチル-、プロピル-、イソプロピル-、ブチル-、グリシジル-、2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル等のシアン化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類、マレイン酸のモノ-、ジ-エステル等のビニル単量体の1種又は2種以上を重合して得られた(共)重合体である。

【0028】これらのうち特に、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル、シアン化ビニル又はビニルエステルが好ましく使用される。特に、ビニル芳香族単量体を50重量%以上含む共重合体は、熱可塑性樹脂への分散が良好なため好ましい。さらに、ポリカーボネート系樹脂、ABS樹脂への分散性の観点からビニル芳香族単量体を50~100重量%及びシアン化ビニル0~50重量%からなるビニル(共)重合体が好ましい。また、ポリフェニレンエーテル系樹脂への分散性の観点からビニル芳香族単量体を90重量%以上含むビニル(共)重合体が最も好ましい。

【0029】この発明でいうグラフト共重合体とは、オレフィン系(共)重合体又はビニル系(共)重合体マトリックス中に、それとは異なる成分であるビニル系(共)重合体又はオレフィン系(共)重合体が微細な粒子状、通常球状にほぼ均一に分散しているものをいう。

【0030】この分散している(共)重合体の微細な粒

子の粒子径は通常0.001~10 μ m、好ましくは0.01~5 μ mである。分散樹脂の粒子径が0.001 μ m未満の場合あるいは10 μ mを越える場合、熱可塑性樹脂にブレンドしたときのグラフト共重合体の分散性が不十分となり、例えば外観が悪化したり、引張強度や伸び等の機械的物性が低下したりするため好ましくない。

【0031】この発明のグラフト共重合体を構成するビニル系重合体の数平均重合度は5~1万、好ましくは10~5千である。この数平均重合度が5未満であると、この発明の熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させることはできても、耐熱性が低下したり、外観が悪化するため好ましくない。また数平均重合度が1万を越えると、熔融粘度が高くなって、成形性が低下したり、表面光沢が低下するので好ましくない。

【0032】この発明のグラフト共重合体は、オレフィン系（共）重合体部分が好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは20~90重量%からなるものである。従って、ビニル系（共）重合体部分は好ましくは95~5重量%、さらに好ましくは80~10重量%である。

【0033】オレフィン系（共）重合体が5重量%未満であると、流動性の改良効果が不十分であり好ましくない。一方、オレフィン系（共）重合体が95重量%を越えると流動性の改良効果は得られるが、外観が悪化したり、機械的物性が低下したりして好ましくない。

【0034】この発明において、グラフト共重合体は、熱可塑性樹脂100重量部に対して好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.3~30重量部、最も好ましくは0.5~10重量部である。グラフト共重合体が0.1重量部未満の場合、流動性等の改良が不十分であり、50重量部を越えると、外観の悪化あるいは機械的物性の低下が起きて好ましくない。

【0035】この発明のグラフト共重合体を製造する際のグラフト化法は、一般に良く知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でもよいが、最も好ましいのは、下記に示す方法によるものである。なぜなら、グラフト効率が高く、熱により二次的凝集が起*

*こらないので、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。

【0036】以下、この発明のグラフト共重合体の製造方法を具体的に説明する。すなわち、まずオレフィン系（共）重合体100重量部を水に懸濁せしめる。別に、少なくとも1種のビニル単量体5~400重量部に、下記一般式2又は化3で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を、前記ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40~90℃である重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01~5重量部とを溶解せしめた溶液を加える。

【0037】そして、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤をオレフィン系（共）重合体に含浸せしめる。次いで、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物とをオレフィン系（共）重合体中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。

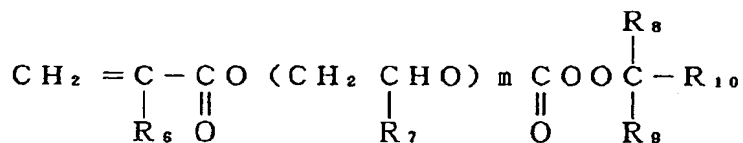
【0038】このグラフト化前駆体も多相構造熱可塑性樹脂であり、流動性改良剤となる。従って、このグラフト化前駆体を直接（I）熱可塑性樹脂と共に熔融混合してもよい。

【0039】また、グラフト化前駆体を100~300℃の温度で熔融状態にて混練することにより、この発明のグラフト共重合体を得ることもできる。このときグラフト化前駆体に、別にオレフィン系（共）重合体又はビニル系（共）重合体を混合し、熔融下に混練してもグラフト共重合体を得ることができる。最も好ましいのはグラフト化前駆体を熔融混練して得られたグラフト共重合体である。

【0040】前記一般式2で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

【0041】

【化2】



【0042】式中、R₆は水素原子又は炭素数1若しくは2のアルキル基、R₇は水素原子又はメチル基、R₈及びR₉はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R₁₀は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3~12のシクロアルキル基を

示す。mは1又は2である。

【0043】また、前記一般式3で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

【0044】

【化3】

【0049】この発明においては無機充填剤を配合することができ、その配合割合は前記（I）熱可塑性樹脂と

(II) グラフト共重合体を含む樹脂成分100重量部に対して150重量部以下である。無機充填剤の配合量が150重量部を越えると成形品の流動性が低下するので好ましくない。

【0050】この無機充填剤としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、球状、中空状又は繊維状等が挙げられる。具体的には、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、グラファイト、炭化珪素、窒素珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラック等の粉粒状充填材；雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレック等の金属箔、黒鉛等の平板状又は鱗片状充填材；シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン、軽石等の中空状充填材；ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコンカーバイド繊維、アスベスト、ウオストナイト等の鉱物繊維等を挙げることができる。

【0051】また上記無機充填剤の表面は、ステアリン酸、オレイン酸、パルチミン酸又はそれらの金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス又はそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等を使用して表面処理を施すことが好ましい。

【0052】この発明の樹脂組成物は、温度120～350℃、好ましくは150～330℃で熱可塑性樹脂とグラフト共重合体とを熔融・混合することによって製造される。上記温度が120℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また350℃を越えると、混合される樹脂の分解若しくはゲル化が起こり好ましくない。

【0053】熔融・混合する方法としては、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機による方法が採用される。この発明の樹脂組成物は流動性に優れるため、射出成形法、押出成形法、真空成形法、ブロー成形法のいずれの成形方法によっても成形することができる。中でも、射出成形法は流動性、成形品外観の観点から、押出成形法は成形シートの成形性、シート外観の観点から、また真空成形法は深絞り成形性の観点からより好ましい。

【0054】一般に、熱可塑性樹脂は流れ特性、耐熱性及び機械的特性が悪い。一方、前述のビニル系重合体は熱可塑性樹脂に比べてこれらの特性に優れているが、相溶性が悪いためそのまま添加しても添加効果は少ない。そこで、この発明では、熱可塑性樹脂に対して相溶性の良いポリオレフィン系重合体部分と前記特性を発揮できるビニル系重合体部分とから多相構造を形成するグラフト共重合体を得て、このグラフト共重合体を熱可塑性樹脂に添加した。そのため、グラフト共重合体は、熱可塑性樹脂に対して相溶性が良く、熱可塑性樹脂中に均一に

分散され、かつそれが安定状態で存在する。その結果、樹脂組成物の流れ特性が改善されて、成形品表面の外観が優れるとともに、衝撃強度、曲げ強度等の機械的物性が向上する。

【0055】なお、この発明では、この発明の要旨を逸脱しない範囲において、更に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、木粉等の有機充填剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤又は他の熱可塑性樹脂等を添加しても差し支えない。

【0056】

【実施例】以下に、参考例、実施例及び比較例をあげてこの発明をさらに具体的に説明する。

(参考例1、グラフト共重合体(IIA)の製造)容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にオレフィン系重合体としてポリプロピレン「日石ポリプロJ150G」(商品名、日本石油化学(株)製)700gを入れ、攪拌・分散した。別に、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「ナイパーB」(商品名、日本油脂(株)製)1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6gを、ビニル単量体としてのスチレン300gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入・攪拌した。

【0057】次いで、オートクレーブを60～65℃に昇温し、2時間攪拌することによりラジカル重合開始剤及びラジカル重合性有機過酸化物を含むビニル単量体を、エポキシ基含有エチレン共重合体中に含浸させた。次に、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体(IIa)を得た。このグラフト化前駆体(IIa)中のスチレン重合体を酢酸エチルで抽出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)により数平均重合度を測定したところ、850であった。

【0058】次いで、このグラフト化前駆体(IIa)をラボプラストミル二軸押出機(株)東洋精機製作所製)で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体(IIA)を得た。

【0059】このグラフト共重合体(IIA)を走査型電子顕微鏡「JEOL JSM T300」(日本電子(株)製)により観察したところ、粒子径0.3～0.5μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造体であった。

【0060】なおこのとき、スチレン重合体のグラフト効率は50.1%であった。

(参考例2、グラフト共重合体(IIb)の製造)参考例1において、ビニル単量体としてのスチレン300g

を、スチレン210gとアクリロニトリル90gとの混合単量体に、またベンゾイルペルオキシド1.5gをジ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド「パーロイル355」(商品名、日本油脂(株)製)3gに変更し、分子量調整剤として α -メチルスチレンダイマー「ノフマーMSD」(商品名、日本油脂(株)製)0.3gを使用した以外は、参考例1を繰り返してグラフト化前駆体(IIb)及びグラフト共重合体(II B)を得た。

【0061】このときグラフト共重合体(II B)中のスチレン-アクリロニトリル共重合体の数平均重合度は1200、グラフト効率は43.8%であった。また、グラフト共重合体(II B)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.5 μ mであった。

(参考例3、グラフト共重合体(II C)の製造)参考例2で得たグラフト化前駆体(II b)を60gと、ポリプロピレン「日石ポリプロG150G」(商品名、日本石油化学(株)製)20g及びスチレン-アクリロニトリル共重合体「サンレックスSAN-C」(商品名、三菱モンサント化成(株)製)20gとをドライブレンドした後、ラボプラストミル-軸押出機で200℃にて押出し、グラフト共重合体(II C)を得た。

【0062】このとき、グラフト共重合体中のスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は36.4%であった。また、このグラフト共重合体(II C)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.4~0.6 μ mであった。

(参考例4、グラフト共重合体(II D)の製造)参考例1において、ポリプロピレンをポリエチレン「レクスロンW3300」(商品名、日本石油化学(株)製)に変更した以外は、参考例1を繰り返してグラフト共重合体(II D)を得た。

【0063】グラフト共重合体(II D)中のスチレン重合体の数平均重合度は900、グラフト効率は64.3%であった。また、グラフト共重合体(II D)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4 μ mであった。

(参考例5、グラフト共重合体(II E)の製造)参考例2において、ポリプロピレンをエチレン-アクリル酸エチル共重合体「レクスロンEEA A4200」(商品名、日本石油化学(株)製)に変更した以外は参考例2を繰り返してグラフト共重合体(II E)を得た。

【0064】このとき、グラフト共重合体(II E)中のスチレン-アクリロニトリル共重合体の数平均重合度は1300、グラフト効率は68.4%であった。また、グラフト共重合体(II E)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4 μ mであった。

(参考例6、グラフト共重合体(II F)の製造)参考例1において、ビニル単量体としてのスチレンをメタクリル酸メチルに変更し、分子量調整剤として1-ドデカン

チオール1.5gを使用した以外は、参考例1を繰り返してグラフト共重合体(II F)を得た。

【0065】このとき、グラフト共重合体(II F)中のメタクリル酸メチル重合体の数平均重合度は700、グラフト効率は55.9%であった。また、このグラフト共重合体(II F)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.5 μ mであった。(参考例7、ブレンド体(II G)の製造)ポリプロピレン「日石ポリプロJ150G」(商品名、日本石油化学(株)製)500gとスチレン-アクリロニトリル共重合体「サンレックスSAN-C」(商品名、三菱モンサント化成(株)製)500gとを前述のラボプラストミル-軸押出機で200℃にて押し出し、ブレンド体(II G)を得た。

【0066】このとき、ブレンド体(II G)中のスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は0.1%以下であった。また、このブレンド体(II G)中に分散している樹脂の平均粒子径は15 μ mであった。

(実施例1~6)ポリフェニレンエーテル(IA)「ノリル534J-801」(商品名、日本ジーイープラスチック(株)製、表中PPEとして表示)及び参考例で得たグラフト共重合体(II A)又は(II D)をドライブレンドした後、シリンダー温度280℃に設定されたスクリュ-径30mmの同軸方向二軸押出機に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂は110℃で3時間乾燥させた後、射出成形法によって試験片を作成した。試験片の大きさは次のようである。

【0067】

アイゾット衝撃試験片	13mm×65mm×6mm
荷重たわみ温度試験片	13mm×130mm×6mm
曲げ試験片	10mm×130mm×4mm

この試験片を用いて以下の試験を行った。その結果を表1に示す。なお、以下に試験法を示す。

(1) アイゾット衝撃値 : JIS K7110 (kg·cm/cm)

(2) 荷重たわみ温度(℃) : JIS K7207

(3) 曲げ試験 : JIS K6758

曲げ強さ(kg/cm²)、曲げ弾性率(kg/cm²)

(4) 流動性(スパイラルフロー)

成形温度240℃、260℃、280℃のそれぞれにおいて、射出成形機(田端機械工業(株)製、TS-35-FV25型)に半円状の ϕ 4.8mmスパイラル溝を有する金型を装着し、射出速度95%、射出圧力1000kg/cm²、金型温度60℃の条件で射出成形を行い、成形されたスパイラル長さを測定し、流動性の指標とした。

(5) 射出成形品の外観

成形品の外観については目視により層状剥離の有無を判定し、次のようにランク付けした。

【0068】◎: 層状剥離全くなし、○: 僅かに層状剥離あり、×: 層状剥離あり

【0069】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
P P E	99	95	90	80	95	90
グラフト共重合体 (IIA)	1	5	10	20	—	—
グラフト共重合体 (IID)	—	—	—	—	5	10
アイゾット衝撃値	15	16	18	18	21	25
荷重たわみ温度	170	170	168	162	165	159
曲げ強さ	1130	1120	1100	1050	1080	1010
曲げ弾性率	25500	25400	25100	24700	25000	24300
スパイラルフロー						
260℃	240	290	340	370	270	300
280℃	350	410	460	490	400	440
外 観	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0070】表1に示したように、実施例1～6において、熱可塑性樹脂としてのPPEを主成分とし、これに多相構造を有するグラフト共重合体を所定量配合した。そのため、樹脂組成物は、流動性が改善されるとともに、試験片のアイゾット衝撃値、曲げ強さ等の機械的物性、成形品の外観等が向上した。

20*体 (IIa) 及びSEBS (スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合樹脂) 「クレイトンG1650」 (商品名、シェル化学 (株) 製) を用いた例である。樹脂組成物の組成及び試験の結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

(実施例7～12) 参考例1で得られたグラフト化前駆*

実施例	7	8	9	10	11	12
P P E	95	90	85	80	85	80
グラフト共重合体 (IIA)	—	—	5	10	—	—
グラフト共重合体 (IIa)	5	10	—	—	—	—
グラフト共重合体 (IID)	—	—	—	—	5	10
クレイトンG1650	—	—	10	10	10	10
アイゾット衝撃値	14	15	28	31	30	36
荷重たわみ温度	168	165	155	153	152	150
曲げ強さ	1110	1090	990	980	970	950
曲げ弾性率	25400	25000	23400	23300	23100	23000
スパイラルフロー						
260℃	280	330	300	320	290	300
280℃	400	440	410	440	400	420
外 観	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0072】表2に示したように、実施例7～12においては、熱可塑性樹脂としてのPPEにグラフト共重合体等を所定量配合したことにより、樹脂組成物の流動性、機械的物性及び外観が優れている。

17

(実施例13～20) 実施例1～12のPPEの代わりに、ポリカーボネート系樹脂(1B)「パンライトレー1250」(商品名、帝人化成(株)製、表中ではPCとして表示)又はABS系樹脂(1C)「スタイラックABS 283」(商品名、旭化成工業(株)製、表中*

18

*ではABSとして表示)を用いた例である。樹脂組成物の組成及び試験の結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

実施例	13	14	15	16	17	18	19	20
PC	95	90	95	95	—	—	—	—
ABS	—	—	—	—	95	90	95	95
グラフト共重合体 (IIB)	5	10	—	—	5	10	—	—
グラフト共重合体 (IIC)	—	—	—	—	—	—	5	—
グラフト共重合体 (IIE)	—	—	5	—	—	—	—	5
グラフト共重合体 (IIF)	—	—	—	5	—	—	—	—
アイゾット衝撃値	18	21	25	17	15	16	14	20
荷重たわみ温度	133	132	130	133	103	105	102	100
曲げ強さ	900	890	850	905	650	645	640	635
曲げ弾性率	22000	21800	21000	22100	20500	20200	20300	20000
スパイラルフロー 240℃	140	160	100	120	370	410	370	350
260℃	230	260	200	220	500	550	500	480
280℃	320	360	300	320	—	—	—	—
外 観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0074】表3に示したように、実施例13～20においては、熱可塑性樹脂としてのPC又はABSにグラフト共重合体を所定量配合したことにより、樹脂組成物の流動性、機械的物性及び外観が改善される。

(比較例1～16) グラフト共重合体(IIA)～(IIF)を添加しない例及びグラフト共重合体(IIA)、

(IIB)を50%以上添加した例を表4に、グラフト共重合体(IIA)～(IIF)の代わりに、ポリプロピレン 40

「日石ポリプロJ150G」(商品名、日本石油化学(株)製)、参考例7で得たブレンド体(IIIG)及び酸変性ポリプロピレン「モディックP110F」(商品名、三菱油化(株)製)を使用した例を表5及び表6に示す。

【0075】

【表4】

比較例	1	2	3	4	5	6
P P E	100	—	—	30	—	—
P C	—	100	—	—	30	—
A B S	—	—	100	—	—	30
グラフト共重合体 (IIA)	—	—	—	70	—	—
グラフト共重合体 (IIB)	—	—	—	—	70	70
アイゾット衝撃値	13	13	14	4	3	5
荷重たわみ温度	170	133	98	121	109	91
曲げ強さ	1150	900	660	640	520	490
曲げ弾性率	25500	22100	20500	18400	16500	15700
スパイラルフロー 240℃	—	80	280	—	360	560
260℃	200	140	400	510	400	620
280℃	290	200	—	570	440	—
外 観	◎	◎	◎	○	○	○

【0076】表4に示したように、比較例1～3では熱可塑性樹脂としてのPPE、PC又はABSのみを用い、グラフト共重合体を配合しなかったため、得られる樹脂組成物は機械的強度、耐熱性、流動性等の物性のうち、いずれかの物性が不良となった。また、比較例4～6では、熱可塑性樹脂を主成分とせず、グラフト共重合

体を50%以上添加したため、流動性は確保されるものの、衝撃強度、曲げ強さ等の機械的物性が低下するとともに、外観も低下する。

【0077】

【表5】

比較例	7	8	9	10	11
P P E	95	95	95	90	—
P C	—	—	—	—	95
A B S	—	—	—	—	—
P P	5	—	—	—	5
P P / A S ブレンド体 (IIG)	—	5	—	—	—
酸変性 P P	—	—	5	—	—
クレイトン G 1 6 5 0	—	—	—	10	—
アイゾット衝撃値	7	8	8	10	6
荷重たわみ温度	128	132	130	121	100
曲げ強さ	910	920	920	870	790
曲げ弾性率	25000	24900	24800	21200	19900
スパイラルフロー 2 4 0 ° C	—	—	—	—	120
2 6 0 ° C	280	270	210	240	220
2 8 0 ° C	400	400	300	320	320
外 観	×	×	○	×	×

【0078】

【表6】

比較例	12	13	14	15	16
P P E	—	—	—	—	—
P C	95	95	—	—	—
A B S	—	—	95	95	95
P P	—	—	5	—	—
P P / A S ブレンド体 (IIG)	5	—	—	5	—
酸変性 P P	—	5	—	—	5
クレイトン G 1 6 5 0	—	—	—	—	—
アイゾット衝撃値	8	11	6	5	6
荷重たわみ温度	103	116	83	81	84
曲げ強さ	810	815	610	600	620
曲げ弾性率	20200	19800	18900	18300	18500
スパイラルフロー 2 4 0 °C	110	90	350	360	350
2 6 0 °C	210	150	480	480	470
2 8 0 °C	310	210	—	—	—
外 観	○	○	×	×	×

【0079】表5及び表6に示したように、比較例7～16では熱可塑性樹脂としてのPPE、PC又はABSにグラフト共重合体ではないPP、PP/ASブレンド体、酸変性PP又はSEBSを添加したため、得られる樹脂組成物は機械的強度、耐熱性、流動性等の物性のうち、いずれかの物性が不良となった。

【0080】以上の結果より、多相構造を有する特定のグラフト共重合体が特に熱可塑性樹脂の成形時における流動性を改良できるため、熱可塑性樹脂の流動性改良剤として有用である。また、熱可塑性樹脂に流動性改良剤が配合された樹脂組成物は、機械的物性及び成形品の外観が優れている。

【0081】

【発明の効果】以上詳述したように第1の発明の流動性改良剤は、熱可塑性樹脂との相溶性に優れていることから、熱可塑性樹脂に配合した場合、その組成物の流動性が良好に改善されるという優れた効果を奏する。また、第2の発明の樹脂組成物は、機械的物性が維持された状態で、成形時の流動性に優れているとともに、成形品の外観に優れているという効果を奏する。従って、この発明の樹脂組成物は、所定形状に成形されて自動車部品、電気・電子部品、その他の工業部品等に広く利用される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)